

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 09 646 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 F 32/00

⑲ Aktenzeichen: 100 09 646.8
⑳ Anmeldetag: 1. 3. 2000
㉑ Offenlegungstag: 13. 9. 2001

DE 100 09 646 A 1

㉒ Anmelder:
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

㉓ Erfinder:
Bergér, Klaus, Dr., 65843 Sulzbach, DE; Hatke,
Wilfried, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Goerlitz,
Wolfram, 65193 Wiesbaden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉔ Neues Polymergemisch

㉕ Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neue transparente Polymermischung mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten, enthaltend Cycloolefinpolymere. Die Polymermischung enthält mindestens ein amorphes Polyolefin. Die Polymermischung wird zur Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien, Blisterverpackungen, Filmen, Gemischen mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefinen verwendet. Die Polymermischung wird beim Spritzguß, Spritzblasen und Blasextrusion verwendet.

DE 100 09 646 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue transparente Polymermischung mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten enthaltend Cycloolefinpolymere.

Das Relaxationsverhalten von Polymeren beschreibt die Veränderung des Elastizitätsmoduls als Funktion von Temperatur und Frequenz. Das Relaxationsverhalten eines Cycloolefinpolymers oder bekannten Cycloolefingemisches zeigt einen steilen Abfall des Elastizitätsmoduls innerhalb eines engen Temperaturbereiches, dem sogenannten Glasumwandlungs- oder Erweichungsbereich.

Das Schrumpfverhalten beschreibt die Längenänderung mono- oder biaxial orientierter Probekörper als Funktion von Temperatur oder Zeit.

In Delfolie et al. Makromolecules 32, 1999, 7781-7789, wird die Mischbarkeit von Ethylen-Norbornen-Copolymeren untersucht. Die Grenzen der Mischbarkeit werden mittels DSC aufgezeigt: Das Auftreten einer einzelnen Glasumwandlungstemperatur wird als Maß für Mischbarkeit angesehen, während die Unmischbarkeit sich im Auftreten zweier separierter Glasstufen äußert.

In Utracki, Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology, 2nd edition, Munich, Hanser 1989, 3ff, wird allgemein der Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur für 50150 Polymermischungen in der Nähe der Glasumwandlungstemperatur beschrieben. Für homogen mischbare Polymere wird ein steiler Abfall des Modulus bei einer mittleren Glasumwandlungstemperatur beobachtet. Für unmischbare Polymere werden zwei Sprünge im Elastizitätsmodul und somit zwei Glasumwandlungstemperaturen beobachtet, die denen der Ausgangsstoffe entsprechen. Für teilweise mischbare Polymere werden zwei Sprünge im Elastizitätsmodul und somit zwei Glasumwandlungstemperaturen beobachtet, die von denen der Ausgangsstoffe leicht abweichen. Für unmischbare Polymere mit feiner Dispersion unter 15 nm sog. verträgliche Polymere wird ein breites Gebiet der Glasumwandlungstemperatur mit einem leichten Abfall des Elastizitätsmodulus beobachtet.

In Hsiue und Ye, J. Appl. Pol. Sci. 37, 1989, 2803-2836, wird das Schrumpfverhalten von verstreckten Polyesterfolien oberhalb der Glasumtemperatur beschrieben. Es wird aufgezeigt, daß das Schrumpfverhalten amorpher Polymere in diesem Bereich durch die Verschlaufung der Polymerketten bestimmt wird. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes und eine Absenkung der Verstreckungstemperatur führen zu einem stärkeren Schrumpfen.

In US-A-5,824,398 und US-A-5,589,126 wird aufgezeigt, daß durch Zugabe eines Weichmachers zu Polyester die Temperatur des Schrumpfbeginns orientierter Folien zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Ein wesentlicher Nachteil des steilen Abfalles des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur ist, daß die Dehnung von Probekörpern nur in einem engen Temperaturbereich möglich ist. Das ist beispielsweise relevant beim mono- oder biaxialen Verstrecken von Folien. Der steile Abfall des Elastizitätsmoduls als Funktion der Temperatur bewirkt darüber hinaus eine schnell Änderung des Schrumpfes von verstreckten Folien mit der Temperatur. Dadurch können hergestellte Folien nur unzureichend auf ungleichmäßig geformte Probekörper aufgeschrumpft werden. Die starke Längenänderung orientierter Probekörper mit der Temperatur übt zusammen mit einem hohen Verschlaufungsgrad der Polymerketten eine starke Schrumpfkraft auf dem Probekörper aus, was bei einer geringen Wandstärke zu einer unerwünschten Volumenänderung führen kann. Daher bestand seit langem die Bestrebung, einen Weg zu finden, um die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls im Glasübergangsbereich und des Schrumpfes unter gleichzeitiger Wahrung der Transparenz zu beeinflussen.

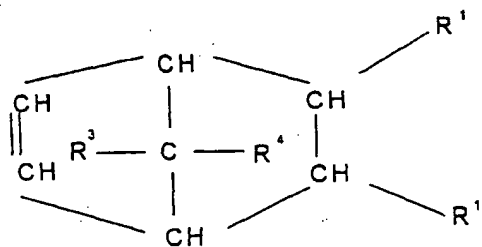
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine neue transparente Polymermischung, enthaltend Cycloolefinpolymere, mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten bereitzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Polymergemisch enthaltend mindestens ein amorphes Polyolefin. Die Zugabe eines amorphen Polyolefins bewirkt überraschend eine unerwartete Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

Das erfindungsgemäße Gemisch enthält bevorzugt mindestens ein Cycloolefinpolymer. Die Zugabe mindestens eines amorphen Polyolefins zum Cycloolefinpolymer bewirkt gute Ergebnisse bei der Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

Das erfindungsgemäße Gemisch enthält bevorzugt mindestens ein amorphes Cycloolefinpolymer. Die Zugabe mindestens eines amorphen Cycloolefinpolymer zu einem Cycloolefinpolymer bewirkt besonders gute Ergebnisse bei der Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

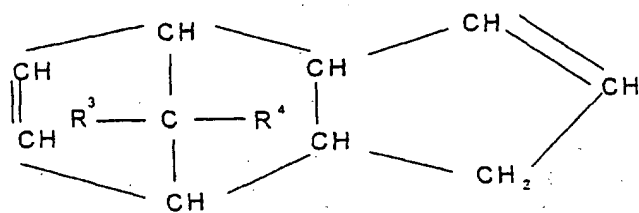
Das erfindungsgemäße Gemisch enthält mindestens ein Cycloolefinpolymer, enthaltend 0,1 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



(I),

5

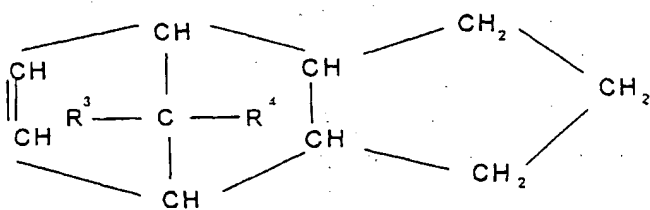
10



(II),

15

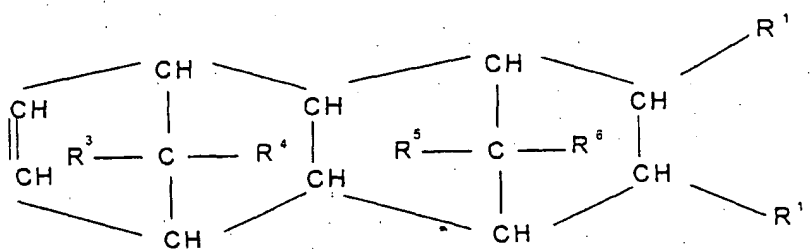
20



(II'),

25

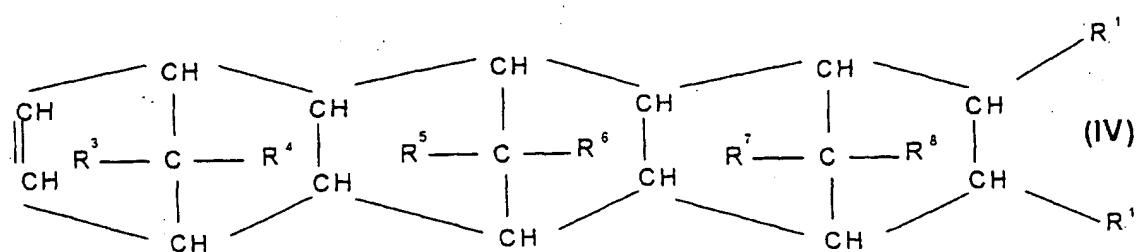
30



(III),

35

40



(IV),

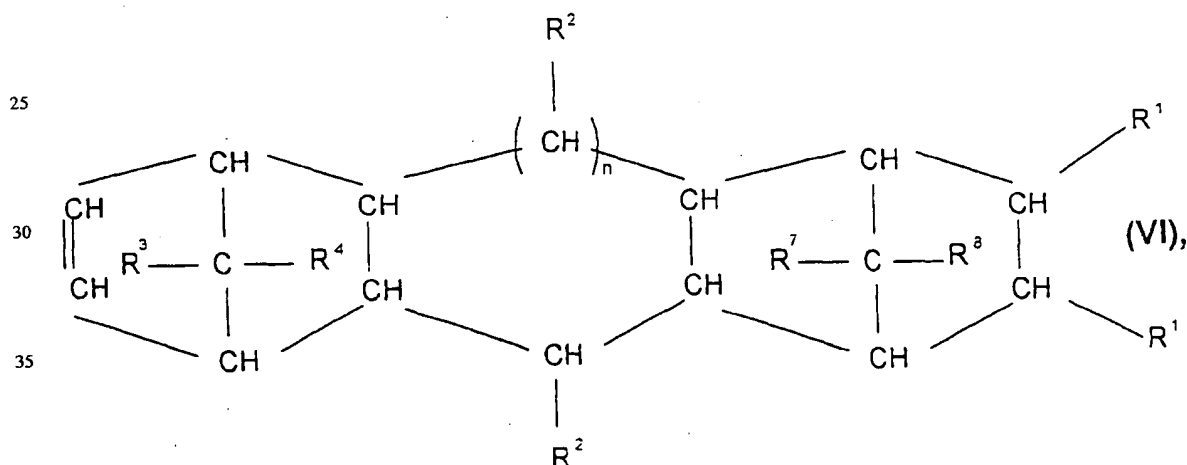
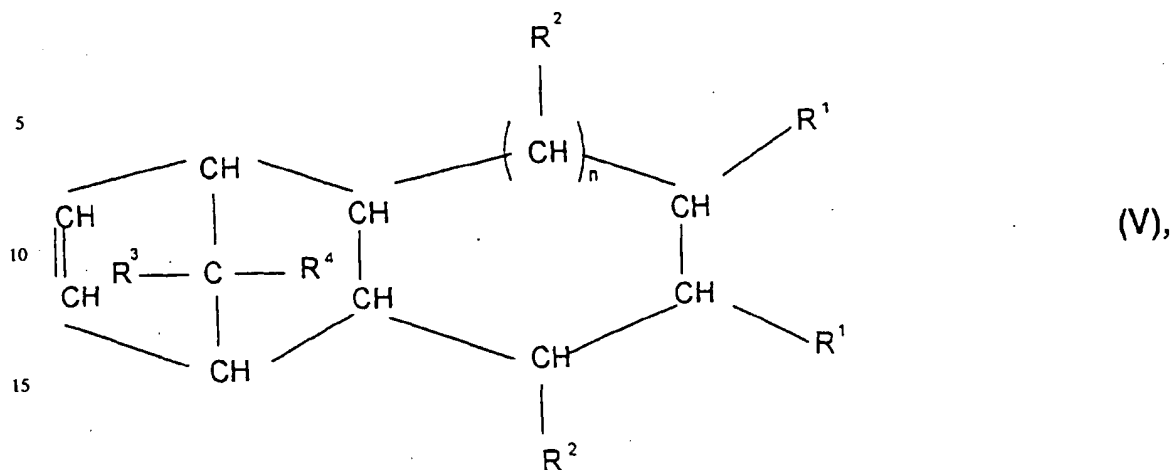
45

50

55

60

65



worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylaryrest, einen cyclischen oder acyclischen C_7 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

Außerdem können die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.
Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefinocopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefinocopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien.

Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefinocopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere oder Norbornen/Dicyclopentadien/Ethylen. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers.

Weitere geeignete Polymere werden in EP-A-317262 beschrieben. Hydrierte Polymere und Copolymere, wie von Styrol oder Dicyclopentadien und anderen amorphen Polyolefinen sind ausdrücklich ebenfalls geeignet.

Abmischungen dieser Polymere mit typischen Kunststoffadditiven wie Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Lichtschutzmitteln, Weichmachern, Gleitmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Antistatika, Optische Aufheller, Biostabilisatoren, Brandschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe sowie Füll- und Verstärkungsmittel (siehe auch Gächter, Müller, Plastics Additive Handbook, 4th edition, 1993, München, Hanser) sind ausdrücklich ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinocopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200°C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Kokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefinocopolymere geeignet sind, sind beschrieben in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422. Auf diese Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die Offenbarung dieser Referenzen ist somit Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylcarbyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,

- [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 5 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 10 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [4-(η^5 -3'-benzylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid,
 15 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen: Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-0 156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis.

- Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte.

- Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

- Cycloolefincopolymere sind bevorzugt amorphe, transparente Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefincopolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefincopolymere die Glasübergangstemperatur heranziehen gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC. Die beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 250 °C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 220°C, besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 200°C.

- Die mittlere Molmasse der Cycloolefincopolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefincopolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1.000 und 10.000.000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 1.200.000 g/mol. Diese mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in Chloroform bei 35°C mit Hilfe eines RI Detektors bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit engverteilten Polystyrolstandards.

- Die hier beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen gemäß DIN 53 728 Viskositätszahlen zwischen 5 und 5.000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 2000 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g.

- Die optischen Eigenschaften der Polymermischungen wurden an 1 mm dicken Preßplatten mit dem Auge qualitativ beurteilt.

- Die erfindungsgemäßen, transparente Polymermischung, enthaltend Cycloolefinpolymere, mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten können besonders für folgende Produkte eingesetzt werden. Mono- oder biaxial orientierte Folien mit geändertem Schrumpfverhalten. Produkte, bei denen durch erfindungsgemäßen Abmischungen ein zu den Ausgangsprodukten geänderte Wärmeformbeständigkeit erreicht wurde. Blisterverpackungen, bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein verändertes Thermoformbarkeit erreicht wurde. Mischungen mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefine bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein verändertes Relaxationsverhalten, Schrumpfverhalten oder Wärmeformbeständigkeit erzielt wurde. Durch Mono- oder biaxiale orientierte Folien, bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein breites Arbeitsfenster beim Verstrecken ermöglicht wird. Durch Spritzblasen hergestellte Probekörper wie Fläschchen bei denen durch die erfindungsgemäße Abmischungen ein breites Arbeitsfenster beim Aufblasen ermöglicht wird. Durch Blasextrusion hergestellte Filme, bei denen durch die erfindungsgemäße Abmischungen ein breites Arbeitsfenster ermöglicht wird.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen und Diagrammen näher erklärt.

55

Beispiel 1

- 500 g eines Norbornen-Ethylen Copolymer Granulates mit einer Glas temperatur von 69°C, einer VZ von 90 ml/g und $M_w = 120000$ g/mol (Handelsname Topas® 8006, Ticona GmbH, Frankfurt) wurden mit 500 g eines Norbornen-Ethylen Copolymer Granulates mit einer Glas temperatur von 145°C, einer VZ von 65 ml/g und $M_w = 70000$ g/mol (Handelsname Topas® 6013, Ticona GmbH, Frankfurt) auf einem Rollstand homogenisiert. Das homogenisierte Gemisch wurde auf eine Spritzgußmaschine gegeben und bei einer Schmelzetemperatur von 250°C Probekörper hergestellt. Die Probekörper waren transparent.

- An den Probekörpern wurden Glas temperaturen bestimmt gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC (TAInst 2920) bei einer Heizrate von 20 K/min in der zweiten Heizkurve. Die Glas temperatur (T_g) betrug 87°C und der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Mittelpunkt (T_g -Breite) 8,3°C.

- Das Elastizitätsmodul und Tang Delta als Funktion der Temperatur wurden mit einem Torsionspendel bei einer Frequenz von 5 Hz und einer Heizrate von 5/min an Probekörpern der Abmessungen $50 \cdot 10 \cdot 1$ mm bestimmt. Das Maximum von Tang Delta ($\tan \delta_{max}$) wurde bei 97°C beobachtet.

Aus den Probekörpern wurden mittels einer Presse Folien mit einer Dicke von 1 mm hergestellt. Daraus wurden Proben von 20 mm 20 mm zugeschnitten. Diese Folien wurden mittels eines Zug-Dehnungs Meßgeräts (Instron) mit einer Zuggeschwindigkeit von 500 mm/min bei 125°C auf die fünffache Länge gedehnt und unter Zugspannung abgekühlt. Anschließend wurde die Längenänderung dieser verstreckten Folien als Funktion der Temperatur bestimmt. Bis zu einer Temperatur unter 90°C wurden die verstreckten Folien für 30 s im Wasserbad gelagert, oberhalb von 90°C erfolgte die Lagerung für 180 s im Umlufttrockenschrank auf Sand. Der Schrumpf ist die Längenänderung vor und nach der Wärmelagerung geteilt durch die Ausgangslänge.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele und Vergleichsbeispiele zusammengefaßt:

	Bsp.2	V-Bsp.1	V-Bsp.2	V-Bsp.3	V-Bsp.4
Komponente 1	8006	8006	8006	8006	8006
Anteil / %	75	100	50	75	75
Komponente 2	6013	-	Zeonor 1060	Kraton G 1560	Topas TM
Anteil / %	25	0	50	25	25
Herstellung	Spritzguß	Spritzguß	Spritzguß	Extrusion	Extrusion
Transparenz	transparent	transparent	trüb	opak	transparent
Tg / °C	80	69	70/102	68	67
Tg-Breite / °C	6,8	4,7	5,9	6,3	7,4
Tan d max / °C	86	73	70/102	71	71
Verstreck T / °C	110	90	Nicht möglich	90	90

Zeonor 1060 ist ein amorphes Cycloolefinpolymer von Nippon Zeon Co. Ltd. (Japan) mit einer Glasumwandlungstemperatur von 106°C.

Kraton G 1560 ist ein thermoplastisches lineares S-E/B-S Elastomer der Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn. Topas TM ist ein Norbornen-Ethylen Copolymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 65°C, einer VZ von 15 ml/g und $M_w = 10000$ g/mol der Ticona GmbH, Frankfurt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der Diagramme 1 und 2 näher erläutert. Diagramm 1 zeigt die Elastizitätsmoduli der Beispiele und Vergleichsbeispiele als Funktion der Temperatur.

Diagramm 2 zeigt den Schrumpf der Beispiele und Vergleichsbeispiele als Funktion der Temperatur.

Beispiele 1 und 2 zeigen das gewünschte veränderte Relaxations- und Schrumpfverhalten unter Wahrung der Transparenz.

Vergleichsbeispiel 1 zeigt das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine.

Vergleichsbeispiel 2 ist ein trübes Produkt, welches zwei separate Glasumwandlungstemperaturen aufweist. Die beiden Stoffe sind also nicht homogen mischbar. Ein Verstrecken war bei keiner Temperatur möglich.

Vergleichsbeispiel 3 ist eine opake Polymermischung, welche das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine zeigt.

Vergleichsbeispiel 4 ist eine transparente Mischung amorpher Polyolefine, welche das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine zeigt.

Weiterhin können Weichmacher, wie Phthalsäureester, Phosphorsäureester, Ester der Adipin-, Azelatin- und Sebacinsäure, Fettsäureester, Epoxidierte Fettsäureester, Zitronensäureester, niermolekulare Polyester, und Chlorierte Kohlenwasserstoffe, zugesetzt werden um die Glasumwandlungstemperatur und somit den Abfall des Elastizitätsmoduls und den Schrumpfbeginn zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Ausdrücklich besonders geeignet sind hochsiedende me-

dizinischen Weißöle wie Ondina 9xx (Deutsche Shell), Cobersol (Cölner Benzin Raffinerie) und Enerpar (BP Schmierstoffe), welche selbst eine geringe Eigenfärbung aufweisen und mit amorphen Polyolefinen transparente, farblose Mischungen ergeben.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

35

40

45

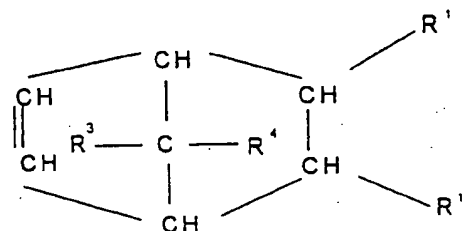
50

55

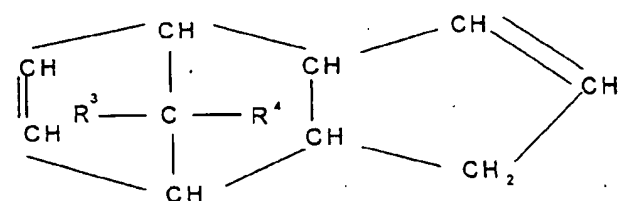
60

65

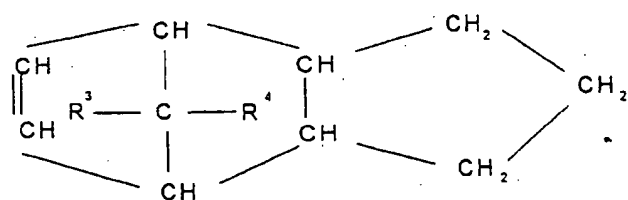
1. Polymergemisch enthaltend mindestens ein amorphes Polyolefin.
2. Polymergemisch nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer.
3. Polymergemisch nach Anspruch 1 oder 2, mindestens ein amorphes Cycloolefinpolymer.
4. Polymergemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymer, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



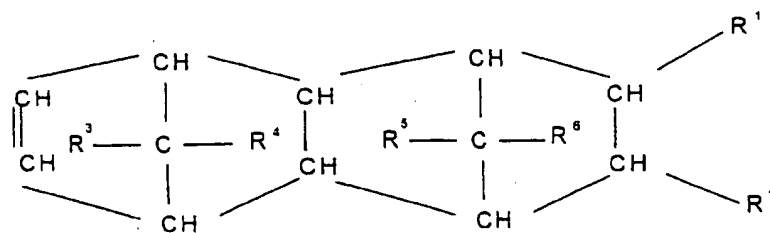
(I),



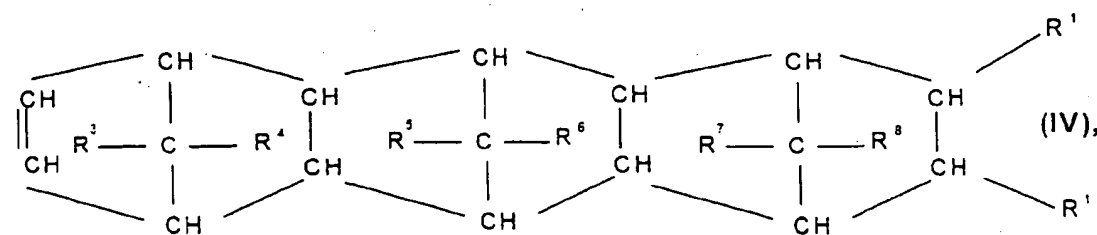
(II),



(II'),



(III),



(IV),



worin $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylarenylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

5. Verwendung eines Polymergemischs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien, Blisterverpackungen, Filmen, Gemischen mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefinen.

6. Verwendung eines Polymergemischs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 beim Spritzguß, Spritz- 60 blasen und Blasextrusion.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Elastizitätsmodul G' / Pa

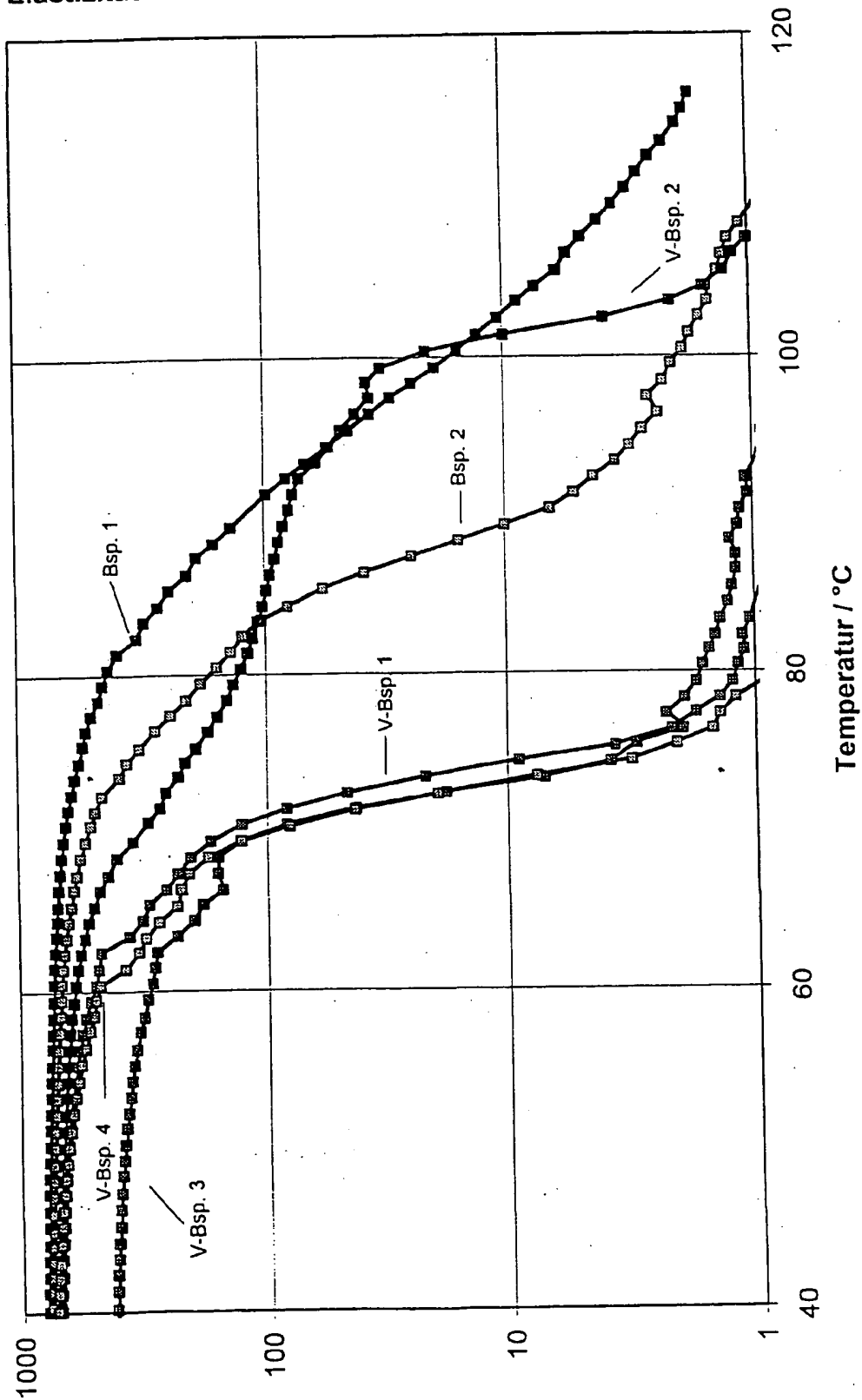


Diagramm 1

Schrumpf / %

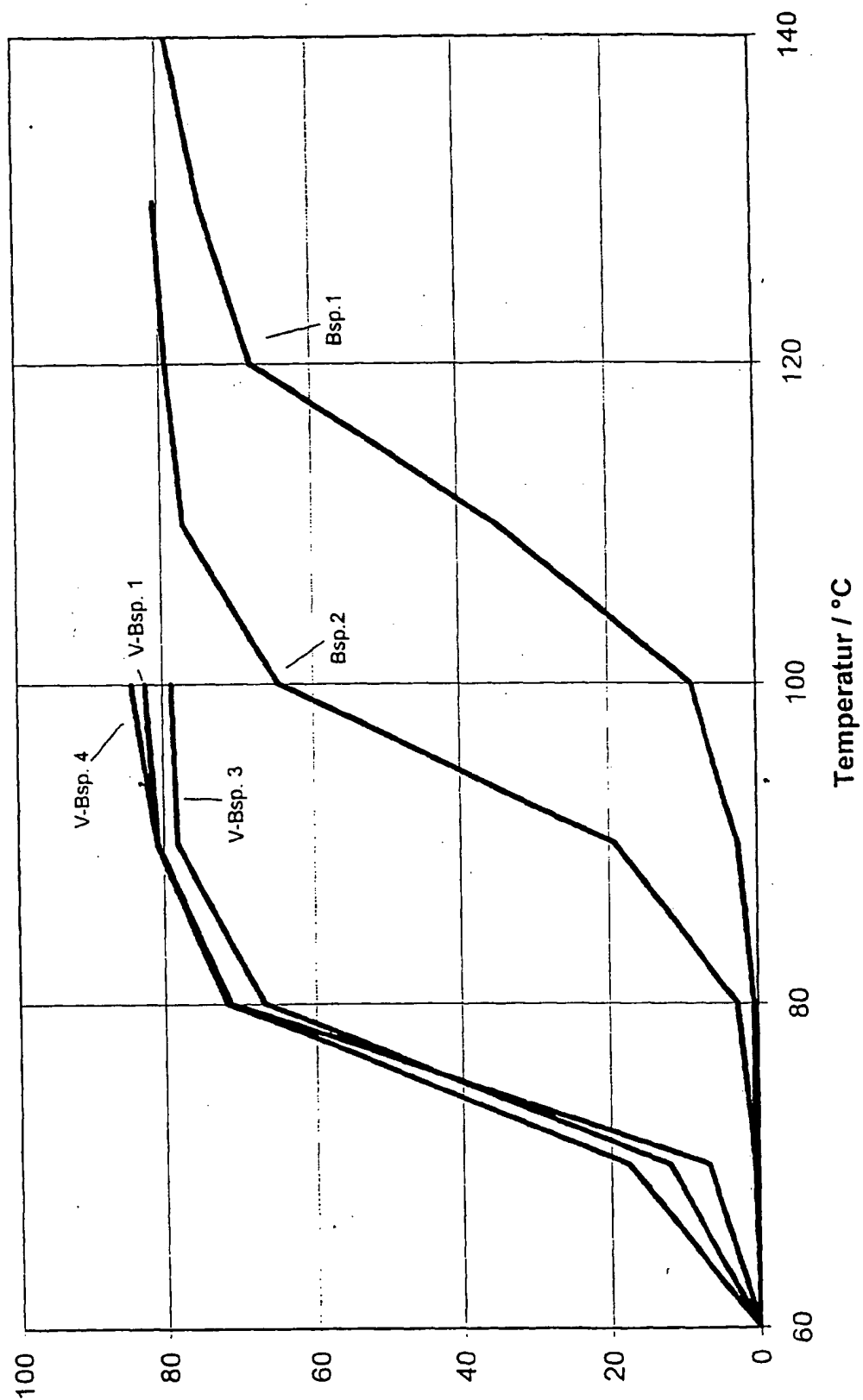






Diagramm 2

Polymer mixture containing amorphous polyolefin, useful for preparing e.g. axially oriented films, has controllable relaxation and shrinkage properties

Patent number: DE10009646
Publication date: 2001-09-13
Inventor: BERGER KLAUS [DE]; HATKE WILFRIED [DE];
GOERLITZ WOLFRAM [DE]
Applicant: TICONA GMBH [DE]
Classification:
- **international:** C08F32/00
- **european:** C08G61/08; C08J5/18
Application number: DE20001009646 20000301
Priority number(s): DE20001009646 20000301

Also published as:

 WO0164786 (A1)
 US6767966 (B2)
 US2003166781 (A1)
 CA2403755 (A1)

Abstract of DE10009646

Polymer mixture (A) containing at least one amorphous polyolefin (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide